

19



Eur päisches Patentamt  
European Pat nt Offic  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 093 320  
A2

17548 U.S. PTO  
10/756943



12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83103830.2

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 02 F 1/26

22 Anmeldetag: 20.04.83

30 Priorität: 03.05.82 DE 3218383

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.11.83 Patentblatt 83/48

64 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: BAYER AG  
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen  
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: Idel, Karsten, Dr.  
Scheiblerstrasse 81  
D-4150 Krefeld(DE)

72 Erfinder: Freitag, Dieter  
Hasenheide 10  
D-4150 Krefeld(DE)

72 Erfinder: Ostlinning, Edgar, Dr.  
Rembrandtstrasse 37  
D-4000 Düsseldorf(DE)

64 Extraktion von Oniumsalzen aus Prozesswässern und Abwässern.

67 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Extraktion von Oniumsalzen, bevorzugt quartäre Phosphoniumsalze aus wäßrigen Lösungen in eine nicht mit Wasser mischbare organische Gegenphase, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zusätzlich eine phenolische Komponente zugegeben wird.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Dp-by-c

Extraktion von Oniumsalzen aus Prozeßwässern und Abwässern

---

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Oniumsalzen, besonders quartären Phosphoniumverbindungen und insbesondere quartären Ammoniumverbindungen, aus wäßrigen Systemen, die bei der Herstellung oder Verwendung dieser Oniumsalze anfallen.

Oniumsalze finden heute eine sehr vielfältige Anwendung, z.B. als Textilhilfsmittel, Desinfektionsmittel und als Phasentransferkatalysatoren.

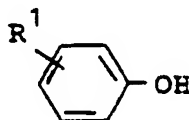
Insbesondere die quartären Ammoniumsalze werden in der Textilindustrie als Textilweichmacher, Viskosezusatzmittel, Hilfsmittel für Naßechtheit oder beim Färben als Egalisiermittel bzw. Retarder und als Abzieh- und Ätzmittel eingesetzt. Ferner werden Textilien mit Hilfe von quartären Ammoniumsalzen antiseptisch und antistatisch eingestellt. In der kosmetischen Industrie und in der Medizin werden ebenfalls die bakteriziden, germiziden und fungiziden Eigenschaften der quartären

Ammoniumsalze für Kosmetika und Desinfizienta benutzt. Neben dem Einsatz als Flotationshilfsmittel z.B. in der Kalisalzgewinnung und als Netzmittel in der Erdölge-winnung sowie als Emulgatoren bei Polymerisationen, werden Oniumsalze allgemein und besonders quartäre Ammoniumsalze und Phosphoniumsalze als hochwirksame sogenannte Phasentransferkatalysatoren eingesetzt. Mit Hilfe der Phasentransferkatalyse können eine Vielzahl von organischen Reaktionen wie Substitutions-, Eliminierungs-, Oxidations- und Reduktions-, Wittig- und Aldolreaktionen deutlich beschleunigt werden. Besonders hervorzuheben ist der rasche hochmolekulare Aufbau bei Polykondensationen im Phasengrenzflächenverfahren, wobei wertvolle thermoplastische Kunststoffe wie Polycarbonate und Polyester erhalten werden.

Die bakterizide Wirkung insbesondere der quartären Ammonium- und Phosphoniumverbindungen wirkt sich jedoch allgemein nachteilig dann aus, wenn Abwässer, die von der Herstellung oder Verwendung her quartäre Ammoniumsalze enthalten, in biologische Kläranlagen gelangen. Es besteht dann die Gefahr, daß die Bakterienkulturen der Kläranlagen entscheidend geschädigt bzw. abgetötet werden können. Wenn überhaupt, so ist nur ein sehr langsamer und unvollständiger Abbau von quartären Ammoniumverbindungen in biologischen Kläranlagen zu erwarten. Vom Gesetzgeber ist jedoch ein Abbau vorgeschrieben. Es wäre also wünschenswert, solche abbauinerten Oniumverbindungen vor der Einschleusung in die Kläranlage aus dem Abwasser zu entfernen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch Zugabe von Phenolen bzw. deren Salze zusammen mit einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel quartäre Ammonium- und/oder Phosphoniumverbindungen aus wäßrigen Lösungen leicht extrahiert und in die organische Phase überführt werden können. Die auf diese Weise von den Oniumsalzen befreiten wäßrigen Systeme können dann ohne Probleme in biologische Kläranlagen eingeleitet und anschließend in das Abwassernetz eingespeist werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl Monophenole als auch Di-, Tri- und Polyphenole. Insbesondere sind solche Phenole geeignet, die Alkylreste tragen, wobei die Phenole jedoch nicht so stark emulgierend wirken sollten, daß eine nachträgliche Phasentrennung erschwert ist.

Bei Monophenolen handelt es sich um Phenole der allgemeinen Formel 1



wobei  $R_1$  bevorzugt in meta- oder para-Stellung stehen kann und einen  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder Cycloalkylrest, einen  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest bedeutet. Der Rest  $R_1$  kann Substituenten tragen und geradkettig oder verzweigt sein. Außerdem kann  $R_1$  funktionelle Gruppierungen, wie z.B. Ether-, Thioether-, Keto-, Epoxy-Gruppen, Halogene und/oder heterocyclische Ringe be-

inhalten oder als Substituenten tragen. Es können auch mehrere Reste  $R_1$  am Aromaten fixiert sein, jedoch ist eine ortho-Disubstitution des Phenols nicht so günstig. Erfindungsgemäß können z.B. folgende Phenole eingesetzt werden:

3-Methylphenol  
4-Methylphenol  
3-Ethylphenol  
4-Ethylphenol  
3-n-Propylphenol  
4-n-Propylphenol  
3-n-Butylphenol  
4-n-Butylphenol  
3-tert.-Butylphenol  
4-tert.-Butylphenol  
3-n-Pentylphenol  
4-n-Pentylphenol  
4-n-Isopentylphenol  
4-n-Hexylphenol  
4-Isohexylphenol  
4-Cyclohexylphenol  
2-Methyl-4-cyclohexylphenol  
4-n-Heptylphenol  
4-Isoheptylphenol  
4-n-Octylphenol  
4-Isooctylphenol  
4-n-Nonylphenol  
4-Isononylphenol

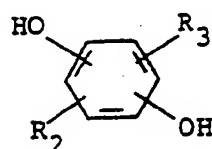
4-n-Decylphenol  
4-Isodecylphenol  
n-Undecylphenol  
n-Dodecylphenol  
Isodecylphenol  
n-Tetradecylphenol  
n-Stearylphenol  
4-Phenylphenol  
4-Tolylphenol  
4-(2-Ethoxyethyl)-phenol  
4-(2-Propoxyethyl)-phenol  
4-(3-Ethoxypropyl)-phenol  
4-Butoxy-phenol  
4-(2-Ethoxybutoxy)-phenol  
4-(2-Ethoxyhexyl)-phenyl  
4-Mercaptobutyl-phenol  
4-(1-Acetylethyl)-phenol  
4-(1-Acetylbutyl)-phenol

Bevorzugt sind Phenole, die einen gegebenenfalls substituierten  $C_4-C_{12}$ -Rest  $R_1$  gemäß Formel 1 tragen.

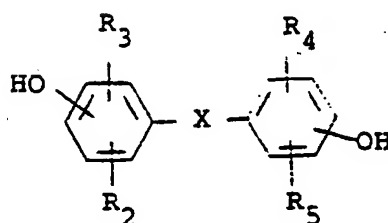
Besonders bevorzugt sind

4-tert.-Butylphenol  
4-Isooctylphenol  
4-n-Decylphenol  
4-Isodecylphenol  
4-n-Decylphenol  
4-Cyclohexylphenol

Als Bisphenole kommen solche in Frage, die den allgemeinen Formeln 2 und 3 entsprechen,



(2)

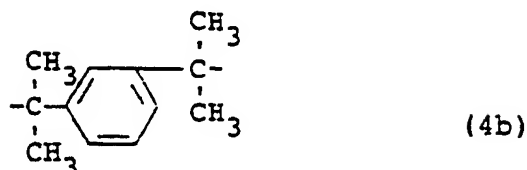
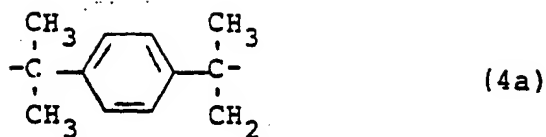


(3)

in denen

$R_2, R_3, R_4$  und  $R_5$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff einen  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl- oder Cycloalkylrest, der gegebenenfalls substituiert sein kann, für Halogen wie z.B. Brom und Chlor stehen und X eine Einfachbindung, einen  $C_2$ - bis  $C_{18}$ -Alkylen- oder Cycloalkylenrest, einen  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkyliden- oder Cycloalkylidenrest, einen heterocyclischen Rest, der auch an einen oder beide aromatischen Kerne ankondensiert sein kann, ein bicyclisches Ringsystem wie z.B. der Norbornylidenrest, eine funktionelle Gruppe wie

$\overset{\text{O}}{\parallel}$   
 $-C-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  oder einen Rest der allgemeinen Formeln 4a und 4b bedeutet.



Beispielsweise können folgende Bisphenole Verwendung finden:

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan  
 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan  
 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-butan  
 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-pentan  
 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-hexan  
 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-octan  
 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-decan  
 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-dodecan  
 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-hexadecan  
 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-octadecan  
 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan  
 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan  
 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan  
 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-dodecan  
 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-hexadecan  
 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan



4,4'-Dihydroxydiphenylether  
4,4'-Dihydroxydiphenylthioether  
 $\alpha,\alpha$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol  
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-norbornan  
1,1,3,4,6-Pentamethyl-3-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-indan-5-ol

Bevorzugt werden Bisphenole mit höherem aliphatischen Anteil eingesetzt.

Es können auch Triphenole, Tetraphenole sowie allgemein Polyphenole Verwendung finden, so z.B. 2,4-Bis-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenol und 1,4-Bis-(4,4'-dihydroxytriphenyl-methyl)-benzol, 1,1,4,4-Tetra-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Für die erfindungsgemäße Extraktion geeignet sind Oniumsalze, insbesondere quartäre Phosphoniumsalze und ganz besonders quartäre Ammoniumsalze. Bei den extraktionsfähigen quartären Ammoniumsalzen kann das Stickstoffatom sowohl in offenkettigen als auch cyclischen Systemen vorliegen. Die am Stickstoff befindlichen Reste R können gleich oder verschieden sein und einen  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl- oder Cycloalkyl-, und/oder einen  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest bedeuten. Es können auch jeweils zwei Reste R zu einem Ring verbunden sein, so daß sie mit dem Stickstoffatom ein heterocyclisches System bilden. Es können auch mehrere quartäre Ammoniumverbindungen durch z.B. Alkylengruppen miteinander ver-

bunden sein. Die am Stickstoff befindlichen Reste R können gegebenenfalls substituiert sein. Beispielsweise geeignet sind solche quartäre Ammoniumsalze mit 4 bis 72 C-Atomen und 1 bis 3 N-Atomen:

Tetramethylammoniumbromid  
Tetraethylammoniumchlorid  
Tetraethylammoniumbromid  
Tetra-n-propylammoniumbromid  
Tetra-n-butylammoniumbromid  
Tetra-n-butylammoniumjodid  
Tetra-n-hexylammoniumbromid  
Tetra-n-octylammoniumbromid  
Tetra-n-decylammoniumbromid  
Trioctyl-methyl-ammoniumsulfat  
Trioctyl-methyl-ammoniumjodid  
N-Methyl-N-decylmorpholiniumbromid  
N-Methyl-N-butylmorpholiniumbromid  
N-Methyl-N-octylmorpholiniumbromid  
N-Methyl-N-cetylmorpholiniumbromid  
N-Methyl-N-benzylmorpholiniumbromid  
N-Methyl-N-benzylmorpholiniumchlorid  
N-Methyl-N-ethylmorpholiniumbromid  
N-Methyl-N-ethylpyrrolidiniumbromid  
N-Methyl-N-butylpyrrolidiniumbromid  
N-Methyl-N-cetylpyrrolidiniumbromid  
N-Methyl-N-octylpyrrolidiniumbromid  
N-Methyl-N-benzylpyrrolidiniumchlorid  
N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethylpiperidiniumbromid  
N-(2-Hydroxyethyl)-N-butylpiperidiniumbromid

N-(2-Hydroxyethyl)-N-octylpiperidiniumbromid  
N-(2-Hydroxyethyl)-N-benzylpiperidiniumchlorid  
Tripropylhexylammoniumbromid  
Tripropylcetylammmoniumbromid  
N-Ethyl-N-butyl-piperodiniumbromid  
Tricyclohexylethylammoniumbromid  
Benzyltributylammoniumbromid  
Benzyltrimethylammoniumchlorid  
Hexadecylpiperidiniumchlorid  
Hexadecyltrimethylammoniumbromid  
Phenyltrimethylammoniumbromid  
Tetraethylammoniumhydrogensulfat  
Tetraethylammoniumhydrogensulfat  
Tetraethylammonium-4-toluolsulfonat  
Tetradecylammoniumperchlorat  
Tricaprylmethylammoniumbromid  
Dimethyl-triethylendiammoniumbromid

Bei den extraktionsfähigen quartären Phosphoniumsalzen kann das Phosphoratom sowohl in offenkettigen als auch cyclischen Systemen vorliegen. Die am Phosphor befindlichen Reste R können gleich oder verschieden sein und haben die gleiche Bedeutung wie die Reste R der quartären Ammoniumsalze. Es können mehrere quartäre Phosphoniumsalze z.B. durch Alkylengruppen miteinander verbunden sein. Die am Phosphor befindlichen Reste R können gegebenenfalls substituiert werden. Beispielsweise geeignet sind solche quartären Phosphoniumsalze mit 4 bis 72 C-Atomen und 1 bis 3 P-Atomen:

Tetramethylphosphoniumbromid  
Tetraethylphosphoniumchlorid  
Tetraethylphosphoniumbromid  
Tetra-n-propylphosphoniumbromid  
Tetra-n-butylphosphoniumbromid  
Tetra-n-butylphosphoniumjodid  
Tetra-n-hexylphosphoniumbromid  
Tetra-n-octylphosphoniumbromid  
Tetra-n-decylphosphoniumbromid  
Tri-n-decyl-methyl-phosphoniumbromid  
Tri-phenyl-cetyl-phosphoniumbromid  
Tri-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid  
Tri-phenyl-methyl-phosphoniumbromid  
Tri-phenyl-ethyl-phosphoniumchlorid  
Tri-phenyl-butyl-phosphoniumbromid

Als inerte, nicht mit Wasser mischbare organische Phase, mit der in Kombination mit den erfindungsgemäßen Phenolen die quartäre Ammonium- und/oder Phosphoniumsalze aus wäßrigen Systemen extrahiert werden, dienen bekannte Lösungsmittel, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Ethylacetat, chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und 1,2-Dichlorethan und chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Chlortoluol und Chlorxylol.

Das Verhältnis der Volumina der organischen nicht mit Wasser mischbaren Phase zur wäßrigen Phase sollte für jedes quartäre Ammonium- und/oder Phosphoniumsalze im einzelnen ermittelt werden. Es hängt darüber hinaus

von der Zeit und der Intensität der Vermischung beider Phasen ab. Das Verhältnis der Volumina der organischen zur wäßrigen Phase kann zwischen 1:25 und 10:1 liegen. Falls erforderlich kann unter Druck und bei erhöhten Temperaturen zwischen 20°C und 200°C, bevorzugt zwischen 20°C und 100°C extrahiert werden. Die Vermischungszeit der wäßrigen mit dem Oniumsalz bekannten Phase und der organischen Phase plus Phenol kann zwischen 0,1 und 1800 sec liegen. Der Übergang der quartären Ammonium- und Phosphoniumsalze in die organische Phase erfolgt im allgemeinen rasch, so daß die Vermischungszeiten im unteren Bereich des oben angegebenen Zeitintervalls liegen. Das molare Verhältnis von quartären Ammonium- bzw. Phosphoniumsalz zu Phenol liegt zwischen 1:1 bis 1:100 bevorzugt 1:1 bis 1:25. Der pH-Wert der wäßrigen Phase sollte neutral bis basisch sein. Die Extraktion selbst kann in den gängigen Systemen, z.B. Mischerscheider-Systemen erfolgen. Im Abwasser häufig befindliche Salze wie Chloride und Sulfate wirken nicht nachteilig, sondern begünstigen sogar die Entfernung der Oniumsalze aus der wäßrigen Phase, Organiphile Phenole insbesondere solche mit längeren Alkylketten zeigen die beste Extraktionswirkung. Sie gehen zusammen mit dem genannten Anteil an wasserlöslichen Ammoniumsalz- bzw. Phosphoniumsalze nahezu quantitativ in die organische Phase über und können dort zurückgewonnen werden. Durch z.B. Destillation der organischen Phase nach Extraktion kann somit das organische Lösungsmittel, die Phenolkomponente und das quartäre Ammonium- bzw. Phosphoniumsalz zurückgewonnen werden. Organisches Lösungsmittel und

Phenolkomponente können dann wieder erfindungsgemäß eingesetzt werden, und zusätzlich zur Entfernung der nicht abbaubaren Oniumsalze aus dem Abwasser besteht die Möglichkeit der Rückgewinnung der teilweise wertvollen quartären Ammonium- bzw. Phosphoniumsalze.

BeispieleBeispiel 1

In einem Versuch außerhalb des Rahmens dieser Erfindung werden 880 g einer wäßrigen Lösung, die 352 ppm Tetra-n-butylammoniumbromid (TBAB) (1,1 m Mol) enthält, mit 880 g Methylenchlorid versetzt. Beide Phasen werden 20 Minuten intensiv vermischt. Danach wird die wäßrige Phase abgetrennt und die Menge TBAB bestimmt.

Nach Extraktion ist nur ein geringer Teil TBAB in die Methylenchloridphase übergegangen. 315 ppm TBAB verbleiben in der wäßrigen Phase, nur 37 ppm TBAB sind extrahiert worden.

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 werden 880 g einer wäßrigen Lösung mit 352 ppm Tetra-n-butylammoniumbromid (TBAB) (1,1 m Mol) vorgelegt. Zusätzlich werden 1,66 g einer 45 %igen Natronlauge (18,75 mMol NaOH) und 3,83 g (18,75 mMol) p-Isooctylphenol hinzugegeben und mit 880 g Methylenchlorid 20 Minuten intensiv vermischt. Nach der Phasentrennung wird der Restgehalt TBAB in der wäßrigen Phase bestimmt: 5-6 ppm TBAB. Im Gegensatz zu Beispiel 1 ist das Oniumsalz fast quantitativ aus der wäßrigen Phase entfernt worden.

Beispiel 3

Analog Beispiel 2, jedoch wird ein anderes Phenol eingesetzt. Anstelle von 3,83 g Isooctylphenol (18,75 mMol) werden 2,81 g p-tert.-Butylphenol (18,75 mMol) eingesetzt. Nach Trennung der Phasen sind nur noch 9 ppm Tetra-n-butylammoniumbromid (TBAB) in der wäßrigen Phase (vor der Extraktion 352 ppm TBAB) enthalten.

Beispiel 4-8

Es wird die gleiche wäßrige Lösung mit 352 ppm Tetra-n-butylammoniumbromid (TBAB) wie in Beispiel 1 bis 3 eingesetzt. Gemäß Beispiel 2 wird ein molarer Überschuß, bezogen auf die Mole TBAB an p-Isooctylphenol (IOP)/NaOH zugesetzt und anschließend mit Methylenchlorid extrahiert. Unterschiedliche Molmengen p-Isooctylphenol (IOP)/NaOH, bezogen auf die Mole TBAB, zeigen eine unterschiedliche Wirksamkeit bezüglich der Extraktion des Oniumsalzes.

Beispiel	Mol IOP/NaOH: Mol TBAB	ppm TBAB in der wäßrigen Phase	
		vor	und nach Extraktion
4	5	352 ppm	98 ppm
5	10	352 ppm	29 ppm
6	15	352 ppm	10 ppm
7	20	352 ppm	< 5 ppm
8	25	352 ppm	< 5 ppm

Extraktionszeit 20 Minuten. Gleiche Menge wäßrige und Methylenchloridphase.



Beispiel 9-13

Analog Beispiel 4-8. Jedoch wird anstelle von p-Iso-octylphenol p-Cyclohexylphenol (CHP) eingesetzt.

Beispiel	Mol CHP/NaOH Mol TBAB	ppm TBAB in der wäßrigen Phase	
		vor	und nach Extraktion
9	5	352 ppm	178 ppm
10	10	352 ppm	47 ppm
11	15	352 ppm	11 ppm
12	20	352 ppm	6-5 ppm
13	25	352 ppm	< 5 ppm

Beispiel 13-17

Analog Beispiel 2. Jedoch wurden die Extraktionszeiten deutlich verringert. Wie Beispiel 13-16 zeigt, ist zwischen 20 Minuten und 1 Minute Vermischungszeit kein Unterschied in der Extraktionswirkung zu sehen. Auch bei nur 30 sec. Vermischungszeit ist die Extraktionswirkung kaum vermindert (Beispiel 17).

Beispiel	Vermischungszeit	ppm TBAB in der wäßrigen phase	
		vor	und nach Extraktion
13	20 Min.	352 ppm	< 5 ppm
14	10 Min.	352 ppm	< 5 ppm
15	5 Min.	352 ppm	< 5 ppm
16	1 Min.	352 ppm	< 5 ppm
17	0,5 Min.	352 ppm	5-6 ppm

Beispiel 18

1000 g einer wäßrigen Lösung, die 820 ppm Tetra-n-decylammoniumbromid (TDAB) (1,24 mMol) enthält wird mit 1000 g Methylenchlorid 5 Minuten extrahiert. Nach Phasentrennung verbleiben 765 ppm TBAB in der wäßrigen Phase.

Der Versuch wird wiederholt, jedoch werden vor der Extraktion 1,1 g (12,4 mMol) 45 %ige Natronlauge und 1,86 g (12,4 mMol) p-tert.-Butylphenol zugegeben. Nach Extraktion und Phasentrennung werden in wäßrigen Phasen nur noch 6 ppm TDAB gefunden.

Beispiel 19

Die wäßrige Lösung gemäß Beispiel 2, die 352 ppm Tetra-n-butylammoniumbromid (TBAB) enthält, wird mit 7,8 g einer 45 %igen Natronlauge (88 mMol) und 10,0 g Bisphenol A (Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-2,2) (44 mMol) versetzt und anschließend mit der gleichen Gewichtsmenge Methylenchlorid 20 Minuten ausgeschüttelt. Nach Phasentrennung sind nur < 5 ppm TBAB in der wäßrigen Phase.

Beispiel 20

Die Extraktion gemäß Beispiel 2 wird wiederholt. Anschließend wird der Anteil p-Isooctylphenol in der wäßrigen Phase, die nach Extraktion nur noch 5-6 ppm TBAB enthält, bestimmt: 7 ppm p-Isooctylphenol. Das

Abwasser wird also nach Entfernen des Oniumsalzes nicht durch das im Sinne der Erfindung zudosierte p-Isooctylphenol belastet, da dies in der organischen Phase verbleibt.

#### Beispiel 21

1000 g einer wäßrigen Lösung, die 550 ppm Triphenylbenzyl-phosphoniumchlorid (1,42 mMol) enthält werden durch Zugabe von 2,21 g (25 mMol) einer 45 %igen Natronlauge und 5,1 g (25 mMol) p-Isooctylphenol mit 1000 g Methylenchlorid 1 Minute extrahiert. Nach Phasentrennung können in der wäßrigen Phase nur noch 7 ppm Triphenyl-benzylphosphoniumchlorid bestimmt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Extraktion von Oniumsalzen, bevorzugt quartäre Phosphoniumsalze aus wäßrigen Lösungen in eine nicht mit Wasser mischbare organische Gegenphase, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eine phenolische Komponente zugegeben wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die phenolische Komponente ein Monophenol, Bisphenol und ein Polyphenol mit bevorzugt 3 bis 4 phenolischen OH-Gruppen ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die phenolische Komponente ein Mono-, Bis-, Tris- oder Tetraphenol mit mindestens einem C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest ist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein pH-Wert von 6 bis 14 eingestellt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Oniumsalz in einer Menge von 1 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Mole der phenolischen Komponente, vorliegt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein quartäres Phosphonium- und/oder quartäres Ammoniumsalz vorliegt.

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑪ Anmeldenummer: 83103830.2

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 02 F 1/26**

⑫ Anmeldetag: 20.04.83

③① Priorität: 03.05.82 DE 3216383

④⑤ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
09.11.83 Patentblatt 83/45

④⑧ Veröffentlichungstag des später  
veröffentlichten Recherchenberichts: 05.02.86

④④ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: BAYER AG  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: Idel, Karsten, Dr.  
Scheiblerstrasse 81  
D-4150 Krefeld(DE)

⑦② Erfinder: Freitag, Dieter  
Hasenheide 10  
D-4150 Krefeld(DE)

⑦② Erfinder: Ostlinning, Edgar, Dr.  
Rembrandtstrasse 37  
D-4000 Düsseldorf(DE)

⑤④ Extraktion von Oniumsalzen aus Prozesswässern und Abwässern.

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Extraktion von Oniumsalzen, bevorzugt quartäre Phosphoniumsalze aus wäßrigen Lösungen in eine nicht mit Wasser mischbare organische Gegenphase, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zusätzlich eine phenolische Komponente zugegeben wird.

**EP 0 093 320 A3**



Eur päisch s  
Pat ntamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0093320

EP 83 10 3830

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	DE-A-1 642 392 (BASF) * Seite 7, Patentanspruch; Seite 2, dritter Absatz - Seite 3 *	1	C 02 F 1/26
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 76, Nr. 14, 3. April 1972, Seite 346, Ref.Nr. 77226e und 77227f, Columbus, Ohio, US; N.A. GIBSON et al.: "Distribution of salts of large cations between water and organic solvents", II: Factors affecting the magnitude of the distribution ratio; I: Extraction of quaternary phosphonium and arsonium salts over a range of cation and anion concentrations; & ANAL. CHIM. ACTA 1972, 58(1), 159-65, 149-47 -----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)  C 02 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-11-1985	
		Prüfer TEPLY J.	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			